

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-287650
 (43)Date of publication of application : 18.12.1991

(51)Int.CI. C08L 37/00
 C08G 59/20
 C09D137/00
 C09D163/00

(21)Application number : 02-091299
 (22)Date of filing : 05.04.1990

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD
 (72)Inventor : OKUDE YOSHITAKA
 FUSHIMI SATORU
 WATANABE SHOICHI
 MIYASOI SEIGO
 HAGIWARA KOICHI
 MIWA HIROSHI

(54) THERMOSETTING RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a high-solid thermosetting resin compsn. which is nontoxic and has a long pot life by compounding a half-esterified copolymer with a hydroxylated epoxy compd. CONSTITUTION: A copolymer having no acid anhydride group and obtd. by half esterifying acid anhydride groups present in a copolymer of a radical-polymerizable monomer having an acid anhydride group (e.g. maleic anhydride) with another polymerizable monomer (e.g. styrene) and a hydroxylated epoxy compd. (e.g. a high mol.wt. compd. comprising a resin compsn. having an epoxy equivalent of 100-800, a hydroxyl equivalent of 200-1200, and a mol.wt. of 1000-8000 and obtd. by copolymerizing 30-70wt.% radical-polymerizable epoxy monomer, 10-50wt.% radical-polymerizable hydroxylated monomer, and the balance being other radical-polymerizable monomer) are compounded to give a high-solid thermosetting resin compsn., which is nontoxic, has a long pot life, and is useful for an automotive top coating material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報 (A) 平3-287650

⑤Int. Cl. 5

C 08 L 37/00
C 08 G 59/20
C 09 D 137/00

識別記号

L J X
N H W
P G L

庁内整理番号

8016-4J
8416-4J
8016-4J*

④公開 平成3年(1991)12月18日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑤発明の名称 热硬化性樹脂組成物

②特 願 平2-91299

②出 願 平2(1990)4月5日

⑦発明者 奥出 芳 隆 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社
内⑦発明者 伏見 哲 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社
内⑦発明者 渡辺 正一 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社
内⑦発明者 宮副 聖吾 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社
内

⑦出願人 日本ペイント株式会社

④代理人 弁理士 青山 葵 外2名

最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

熱硬化性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (i)エポキシ基を有するラジカル重合性モノマー30~70重量%、(ii)水酸基を有するラジカル重合性モノマー10~50重量%、及び(iii)その他のラジカル重合性モノマーを残量含む(但し、%は全モノマー量に基づく)モノマー組成物を、共重合して得られるエポキシ当量100~800、ヒドロキシ当量200~1,200、分子量1,000~8,000の共重合体を含有する樹脂組成物。

(2) (I)酸無水物基を有するラジカル重合性モノマーと他の共重合性モノマーとの共重合体中の酸無水物基がハーフエステル化された、酸無水物基を有さない共重合体、及び(II)分子中にエポキシ基及び水酸基の両者を有する化合物

を含有する熱硬化性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、自動車用上塗塗料、コイルコーティング用塗料、家電製品、プラスチック、及び電気材料等に用いられる熱硬化性樹脂組成物に関する。特に非毒性で長いボットライフを有する高固形分熱硬化性樹脂組成物に関する。

(従来の技術)

自動車用の上塗り塗料としては水酸基含有ポリマーとメラミン樹脂硬化剤の組み合わせが一般的である。このメラミン樹脂硬化剤を用いる塗料から得られた塗膜は一般的に耐酸性が悪く、近年大きな問題となってきた酸性雨により塗膜欠陥を生じることがある。この耐酸性の悪さはメラミン樹脂中のトリアジン核に起因するものと考えられており、メラミン樹脂を用いる限りこの欠点が付随する。

メラミン樹脂を用いない塗料として、ポリイソシアネート化合物を用いる硬化システムが提案さ

れているが、イソシアネートに由来する毒性の問題がある。

上述の欠点を改善するために、本発明者らは既に酸無水物基のハーフエステルを含む重合体、ヒドロキシル化合物及びエポキシ化合物を含む熱硬化性組成物を提案した(特開平2-45577号公報)。この組成物は上記欠点を解消し、優れた塗膜性能を有するが、耐水性や耐候性のより一層の向上が望まれている。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、本発明者等が既に提案した熱硬化性組成物の耐水性や耐候性をより一層向上することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

上記目的を達成するため、ハーフエステル化された共重合体と、エポキシ基および水酸基の両基を分子中に含有する化合物を使用すれば優れた効果を奏することを見だし、本発明を成しに至った。即ち本発明は(Ⅰ)酸無水物基を有するラジカル重合性モノマーと他の共重合性モノマーとの

ジカル重合性モノマーは、全モノマーに対し10~40wt%、特に15~30wt%が好ましい。

共重合は公知の方法、例えばラジカル重合等の溶液重合により行なわれる。共重合体の数平均分子量は500~40,000、特に1,000~20,000が好ましい。40,000より大きいと共重合体の粘度が高くなり、高固体分熱硬化性組成物になりにくい欠点を有する。500より小さいと硬化性が充分でない。なお、分子量はGPC法により求められる。酸無水物基は1分子中に少なくとも2個、好ましくは2~15個有する。2個より少ないと、硬化性が充分でない欠点を有する。ハーフエステル化はポリマー化のち行なう。上記ハーフエステル化するために用いるハーフエステル化剤は、低分子量のアルコール類、具体的にはメタノール、エタノール、n-ブロバノール、i-ブロバノール、n-ブタノール、i-ブタノール、i-ブクノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、アセトール、アリル

共重合体中の酸無水物基がハーフエステル化された、酸無水物基を有さない共重合体、及び(Ⅱ)分子中にエポキシ基及び水酸基の両者を有する化合物を含有する熱硬化性樹脂組成物を提供する。

共重合体(Ⅰ)を形成するための酸無水物基を含むラジカル重合可能なモノマーとしては無水イクコン酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸等があげられる。

又、他の共重合可能なモノマーとしてはステレン、 α -メチルステレン、アクリル酸エステル類(例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸-*n*、*i*、及び*t*-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル等)、メタクリル酸エステル類(例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸-*n*、*i*、及び*t*-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル等)、アクリルアミド、メタクリルアミド等が挙げられる。共重合反応に於ける反応物組成では、上記酸無水物基を含むラ

アルコール、プロパルギルアルコール等がある。特に好ましい化合物としてはアセトール、アリルアルコール、プロパギルアルコール、メタノールである。

ハーフエステル化の反応は通常の方法に従い、室温から120°Cの温度で、触媒の存在下に行なわれる。上記触媒としては、第3級アミン類(例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン等)、第4級アンモニウム塩(例えばベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリメチルアンモニウムプロミド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリブチルアンモニウムプロミド等)が挙げられる。

本発明の樹脂組成物に配合する化合物(Ⅱ)は、分子中にエポキシ基を2~10個、好ましくは3~8個、及び水酸基を2~12個、好ましくは4~10個有する。又、エポキシ当量は100~800、好ましくは200~600、ヒドロキシ当量は200~1,200、好ましくは400~1,000である。エポキシ当量が上記下限より小さ

いと硬化性が充分でなく、又上限より大きいと硬くなりすぎ、耐候性が悪くなり好ましくない。又、ヒドロキシ当量が200未満だと硬化塗膜の耐水性が十分でなく、逆に1,200を超えると高固形分となりにくいので好ましくない。

そのような化合物(Ⅱ)は、低分子量のものでも高分子量のものでもよい。低分子量化合物としては、例えばトリメチロールプロパンジグリシルエーテル等が挙げられる。

高分子量化合物としては、(i)エポキシ基を有するラジカル重合性モノマー30~70重量%、(ii)水酸基を有するラジカル重合性モノマー10~50重量%、及び(iii)その他のラジカル重合性モノマーを残量含む(但し、%は全モノマーに基づく)モノマー組成物を、共重合して得られるエポキシ当量100~800、ヒドロキシ当量200~1,200、分子量500~40,000の共重合体を含有する樹脂組成物(以下、この共重合体を「共重合体(Ⅱ')」と言う。)が挙げられる。

wt%が好ましい。

上記モノマー組成物には、その他添加剤として連鎖移動剤等を加えても良い。

共重合体(Ⅱ')を生成する共重合反応は通常のラジカル重合法で良く、重合温度100~140℃、重合時間3~8時間で行なうことができる。

上記のようにして得られる共重合体(Ⅱ')はエポキシ当量100~800、好ましくは200~600、ヒドロキシ当量200~1,200、好ましくは400~1000、及び分子量500~40,000、好ましくは1,000~20,000を有する。

本発明の樹脂組成物には通常硬化触媒が含まれる。硬化触媒はエステル化反応(酸・エポキシの反応)に通常用いられるもので良いが、例えば第4級アンモニウム塩が好ましい。具体的には、上記共重合体(Ⅰ)で例示した第4級アンモニウム塩の他に、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド若しくはプロミド、テトラブチルアンモニウムクロリド若しくはプロミド等が挙げられる。

上記モノマー(i)としては、例えば(メタ)アクリル酸グリシル、3,4エポキシシクロヘキサンメチルメタクリレート等が挙げられる。

上記モノマー(ii)としては、例えば(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル等、アクリル酸4ヒドロキシブチル、プラクセルFM-1(ダイセル社製)等が挙げられる。

上記その他のモノマー(iii)としては、上記共重合体(Ⅰ)に於いて「他の共重合可能なモノマー」として例示したもの等が挙げられる。

共重合体(Ⅱ')は、上記各モノマー(i)~(iii)及びラジカル重合開始剤(これはラジカル重合に通常用いられるものでよく、例えばt-ブチルバーオキシ2エチルヘキサンエイト、ジメチル2,2'-アソビスイソブチレート等が挙げられる。)を含むモノマー組成物をラジカル重合して得られる。モノマー組成物の組成に於いて、モノマー(i)~(iii)は全モノマーに対しそれぞれ30~70wt%、10~50wt%、及び残量である。又、ラジカル重合開始剤は、全モノマーに対し3~15

その他本発明の樹脂組成物には、架橋密度を上げ、耐水性の向上をはかるためにメラミン、ホルムアルデヒド樹脂を加えてもよい。又、ポットライフを延長する手段としてオルソエステル(例えば、オルソギ酸エチル若しくは、メチル、オルソ酢酸エチル又はメチル等)を加えても良い。又、塗装膜の耐候性向上のために、チヌビン-900(チバガイギー社製)、サノールLS-292(三共(株)製)等を加えても良い。更にレオロジコントロール剤としてマイクロジェルや表面調整剤を添加しても良い。更に又、粘度調整等のために希釈剤としてアルコール系溶剤(例えば、メタノール、エタノール、プロパンノール、及びブタノール等)、ハイドロカーボン、およびエステル等の溶剤を使用しても良い。

又、本発明で用いる樹脂は酸基を官能基として有する為、アミンで中和することにより、水を媒体として水性樹脂組成物とすることも可能である。

本発明の樹脂組成物の組成に於いて、化合物(Ⅱ)のエポキシ基総数/共重合体(Ⅰ)のハーフエ

ステル化された酸無水物基総数 = 0.5 ~ 1.5、特に 0.6 ~ 1.2 となるのが好ましく、又化合物(II)の水酸基総数/共重合体(I)のハーフエステル化された酸無水物基総数 = 0.1 ~ 1.5、特に 0.3 ~ 1.2 となるのが好ましい。具体的にはそのような比を与える化合物(II)の配合量は、例えば共重合体(I)100重量部に対し 50 ~ 250 重量部、特に 80 ~ 150 重量部が好ましい。化合物(II)の使用量が 50 重量部未満だと十分な硬化が行われず硬化塗膜の耐水性・耐候性等が低下し、好ましくない。又、250 重量部を超過すると、未反応のカルボキシル基が残存し耐薬品性が低下し好ましくない。硬化触媒の配合量は、樹脂固形分に対し 0.01 ~ 1.0 wt% が好ましい。又、メラミン・ホルムアルデヒド樹脂の添加量は樹脂固形分に対し 2 ~ 30 重量%、特に 5 ~ 15 重量% が好ましい。更に又希釈剤は、希釈剤を加えた樹脂組成物の総重量に対し最高 60 重量%、特に 20 ~ 55 重量% が好ましい。

本発明の熱硬化性樹脂組成物はクリヤー被覆組

~ 1:1 の範囲である。

本発明の熱硬化性樹脂組成物の調製法は特に限定されず、上記各配合剤(I)~(III)、必要により上記各添加剤、及びエナメル塗料とする場合は顔料等をニーダー、ロール等を用いて混練することにより行っても良い。

本発明の被覆組成物は、スプレー塗装、刷毛塗り塗装、浸漬塗装、ロール塗装、流れ塗装等により塗装してもよい。尚、本発明の樹脂組成物をクリヤー塗料として用いる場合の塗装法は通常の方法でも良いが、適当な基板上にベースコートを塗布した後所謂ウェット・オン・ウェットでベースコート上に塗装してもよい。ベースコート用塗料は水性のものでも油性のものでも構わないが、水性塗料を用いる場合は、良好な仕上がりの塗膜を得る為に、クリヤー塗料を塗装する前に予めベースコートを 60 ~ 100 °C で 2 ~ 10 分間加熱しておくのが好ましい。

本発明の被覆組成物は本質的にいかなる基材、例えば木、金属、ガラス、布、プラスチック、発

成物として調合してもよく、またそれらを顔料とともに配合し、エナメル塗料とすることができる。副次的効果として、この酸無水物基の変性ポリマーは、例えばジメチルアミノエタノールで変性した場合、分子内に酸とアミンを有する事になり両性化される事により、優れた顔料分散性を有する。顔料は常套のいかなるタイプのものを用いてもよいが、例えば、酸化鉄、酸化錫、ストロンチウムクロメート、カーボンブラック、コールグスト、二酸化チタン、タルク、硫酸化バリウム、カドミウムイエロー、カドミウムレッド、クロムイエロー及び金属顔料、例えばアルミニウムフレーク等であってもよい。また、有機顔料であってもよい、例えば、フタロシアニンブルー、シンカシヤレッドが挙げられる。及びパールマイカ等も使用できる。

ペイント中の顔料含有量は、通常顔料対被覆組成物の不揮発分重量比として表わされる。本発明の実施に於て、顔料対被覆組成物の不揮発分重量比が 2:1 ほど高くてもよく、多くの場合 0.05

泡体等、または種々のプライマー面に用いてもよい。特に塗料はプラスチックおよび金属表面、例えばスチールおよびアルミニウムに有利である。

一般に、膜厚は所望の用途により変化する。多くの場合、0.5 ~ 3 ミルが有用である。

基材への塗装後、塗膜を硬化する。硬化は 100 ~ 180 °C、好ましくは 120 °C ~ 160 °C で高い架橋度の硬化塗膜を得る。硬化時間は硬化温度等により変化するが、120 °C ~ 160 °C で 10 ~ 30 分の硬化が適当である。

(発明の効果)

単に酸無水物基を含有するポリマーを用いる場合は、活性水素化合物との反応が常温付近でも進行する為、同一系内に保存することはゲル化を引き起こし適当でない。本発明の場合は、酸無水物基を変性(ハーフエステル化)している為、活性水素化合物を混合してもそれ以上の反応が起こらず一液化(ワンパック化)が可能である。

また、化合物(II)との硬化反応に於ては酸無水物基の変性剤を種々変更することにより、硬化速

度を変える事が可能であり、優れた外観を有する塗膜が形成可能である。

本発明の樹脂組成物の硬化反応は、先ず共重合体(I)中のハーフエステル化されて閉環している酸無水物変性基が、硬化温度に於いて再び閉環し酸無水物基に一旦戻る。次いでこの酸無水物基と化合物(II)中の水酸基が反応して再びハーフエステルを形成し、更に残りのカルボキシル基が化合物(II)中のエポキシド基と反応して、ジエステルを形成して硬化が進行する。即ち硬化反応は、化合物(II)中のエポキシ基及び水酸基の2つの基が、共重合体(I)中の酸無水物変性基であるカルボキシル基とエステル基にそれぞれ結合することにより行われるので、硬化物は堅固な構造となり耐候性、耐薬品性等に優れる。

又、本発明に於いてはメラミン樹脂等の塩基性樹脂を使用する必要がなく、従って硬化膜は耐酸性に優れる。

更に又、本発明の樹脂組成物は、水溶化する事が可能であり、公害対策上、有効な被覆組成物

となりえる。

(実施例)

本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

実施例1(エポキシ基と水酸基を含むポリマーの合成)

温度計、攪拌機、冷却管、空素導入管、滴下ロートを備えた2Lの反応容器にEPO-100重量部を仕込み、125℃に昇温した。

滴下ロートにステレンモノマー50部、メタクリル酸グリシル400部、メタクリル酸2ヒドロキシエチル350部、アクリル酸2エチルヘキシル200部、及びt-ブチルバーオキシ2エチルヘキサノエイト70部からなるモノマー、開始剤溶液を3時間で滴下した。滴下終了後30分間125℃で保持した後、t-ブチルバーオキシ2エチルヘキサノエイト10部及びキシレン250部からなる溶液を30分間で滴下した。滴下終了後更に2時間125℃にて反応を継続し、不揮発分59%、数平均分子量4,000のアクリル樹

脂ワニスを得た。

実施例2~8

表-1に示す組成の各配合剤を用いた以外は実施例1と同様にして、各アクリル樹脂ワニスを合成した。得られた樹脂ワニスの特数値を表-1に示す。

表-1

	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
釜内仕込み	キシレン450	キシレン450	キシレン450	キシレン450	7tテルヒドロキシル	7tテルヒドロキシル	7tテルヒドロキシル
溶剤	n-ヒドロキシル	n-ヒドロキシル	n-ヒドロキシル	n-ヒドロキシル	7tテルヒドロキシル	7tテルヒドロキシル	7tテルヒドロキシル
ステレンモノマー	220	30	120	270	110	50	200
メタクリル酸2エチルヘキシル	320	400	400	500	220	550	360
メタクリル酸4ヒドロキシル	—	—	—	200	—	—	—
メタクリル酸2ヒドロキシル	220	440	270	—	—	250	240
メタクリル酸2エチルヘキシル	110	170	60	—	—	—	—
プラクセルFM-1	—	—	—	—	410	—	—
メタクリル酸2エチルヘキシル	—	—	—	—	160	150	200
t-ブチルバーキシ2エチルヘキシル	50	80	60	60	80	110	80
キシレン	250	250	250	250	250	250	250
エボキシ当量	444	355	355	284	444	258	394
ヒドロキシ当量	590	295	481	720	595	520	540
数平均分子量	7,000	4,000	8,000	6,200	8,800	2,400	4,100

製造例1

無水カルボン酸基を含むポリマーA-1の合成

温度計、攪拌機、冷却管、窒素導入管、滴下ロートを備えた1ℓの反応容器にキシレン80重量部を仕込み、115℃に昇温し、ステレン25部、n-ブチルアクリレート21重量部、n-ブチルメタクリレート9.5重量部、2-エチルヘキシルメタクリレート3.4重量部、イタコン酸無水物5.0重量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100重量部、およびt-ブチルバーキシ2エチルヘキサノエイト10重量部からなるモノマー、開始剤溶液を3時間で滴下し、更に2時間攪拌を継続し、不揮発分5.8%、数平均分子量5,500のアクリル樹脂を得た。

製造例2~5

無水カルボン酸基を含むポリマーA-Ⅱ~A-Ⅴの合成

製造例1と同様に表-2に示す成分を用いて無水カルボン酸基を含むポリマーを得た。

表-2

ポリマーNo.	製造例2 製造例3 製造例4 製造例5			
	A-Ⅱ	A-Ⅲ	A-Ⅳ	A-Ⅴ
ソルベッソ100 ¹⁾	100	66	100	100
キシレン	—	—	12	—
ステレンモノマー	80	10	68	40
メタクリル酸メチル	—	30	35	—
メタクリル酸2エチルヘキシル	65	25	17	—
メタクリル酸2ヒドロキシル	45	20	15	45
アクリル酸ブチル	15	—	—	—
メタクリル酸t-ブチル	—	45	25	15
マレイン酸無水物	45	60	40	25
プロピレングリコールモノメチルエーテル	90	120	80	50
カーボン酸 ²⁾	7	10	8	2
不揮発分	52	53	52	48
数平均分子量	7,000	5,000	4,000	12,000

¹⁾:芳香族系炭化水素溶剤(エッソ社製)。²⁾:t-ブチルバーキシ2エチルヘキサノエイト。

ハーフエステル化したポリマーの製造製造例 6

製造例 1 で得られたポリマー A - I 3 8 5 部に、酢酸ブチル 3 5 部に溶解したトリエチルアミン 1.35 部、メタノール 18.2 部を加え 40°C で 2 時間反応させポリマー A - VI を得た。IR で酸無水物基の吸収 (1785 cm^{-1}) が完全に消失するのを確認した。

製造例 7 ~ 12

製造例 6 と同様に表-3 に示す配合で、ハーフエステル化したポリマー VII ~ XII を得た。

得られたワニスを IR で調べた結果、酸無水物基の吸収が消失しているのを確認した。

製造例	7	8	9	10	11	12
得られた ポリマー No.	ポリマー VII	ポリマー VIII	ポリマー IX	ポリマー X	ポリマー XI	ポリマー XII
対応する ポリマー A - I	[ポリマー A - I] + [ポリマー A - II] + [ポリマー A - III] + [ポリマー A - IV] + [ポリマー A - V]	[ポリマー A - I] + [ポリマー A - II] + [ポリマー A - III] + [ポリマー A - IV] + [ポリマー A - V]	[ポリマー A - I] + [ポリマー A - II] + [ポリマー A - III] + [ポリマー A - IV] + [ポリマー A - V]	[ポリマー A - I] + [ポリマー A - II] + [ポリマー A - III] + [ポリマー A - IV] + [ポリマー A - V]	[ポリマー A - I] + [ポリマー A - II] + [ポリマー A - III] + [ポリマー A - IV] + [ポリマー A - V]	[ポリマー A - I] + [ポリマー A - II] + [ポリマー A - III] + [ポリマー A - IV] + [ポリマー A - V]
及び量	3.85 部	3.85 部	3.85 部	3.72 部	3.75 部	3.73 部
対応する ポリマー A - I	[ポリマー A - I] + [ポリマー A - II] + [ポリマー A - III] + [ポリマー A - IV] + [ポリマー A - V]	[ポリマー A - I] + [ポリマー A - II] + [ポリマー A - III] + [ポリマー A - IV] + [ポリマー A - V]	[ポリマー A - I] + [ポリマー A - II] + [ポリマー A - III] + [ポリマー A - IV] + [ポリマー A - V]	[ポリマー A - I] + [ポリマー A - II] + [ポリマー A - III] + [ポリマー A - IV] + [ポリマー A - V]	[ポリマー A - I] + [ポリマー A - II] + [ポリマー A - III] + [ポリマー A - IV] + [ポリマー A - V]	[ポリマー A - I] + [ポリマー A - II] + [ポリマー A - III] + [ポリマー A - IV] + [ポリマー A - V]
及び量	3.0 部	3.0 部	3.0 部	2.6 部	2.2 部	1.5 部
及び量	1.4 部	1.4 部	1.4 部	1.0 部	1.5 部	2.0 部
及び量	1.4 部	1.4 部	1.4 部	1.0 部	1.5 部	2.0 部

表-3

クリアーアセトアルデヒドの調整実施例 9

以下の配合でクリアーアセトアルデヒドを調整し、得られた塗膜の性能評価を行った。

実施例 1 で得られたワニス	100 部
製造例 6 で得られたワニス (ポリマー A - VI)	133.0 部
テトラブチルアンモニウムプロミド	0.3 部
チヌビン - 900	1.2 部
サノール LS - 299	0.6 部
	235.1 部

得られたクリアーアセトアルデヒドを酢酸ブチル / キシレン = 1 / 1 からなるシンナーで塗料粘度に希釈した。リン酸処理鋼板に日本ペイント株式会社製パワートップ U - 30 及びオルガ P - 2 を塗装した工程試験板に日本ペイント株式会社製スーパーラック H - 90 のメタリックベースを塗布したのちウェットオントウェットで上記クリアーアセトアルデヒドを塗布し 140°C で 30 分間焼き付けた。塗膜評価結果は表-5 に示す。

実施例 10 ~ 16

実施例 9 と同様に表-4 に示す配合でクリアーアセトアルデヒドを調整し塗膜性能を評価した。評価結果は表-5 に示す。

表-4

実施例	9	10	11	12	13	14	15
エボキシ基と水酸基を含むポリマー	実施例2の 697-100部	実施例2の 697-100部	実施例3の 697-100部	実施例4の 697-100部	実施例5の 697-100部	実施例7の 697-100部	実施例8の 697-100部
ハーフエステル化したポリマー	ポリマーX 130部	ポリマーY 130部	ポリマーZ 130部	ポリマーII 120部	ポリマーX 90部	ポリマーY 250部	ポリマーII 130部
イカビン900	0.2	0.3	0.2	—	0.1	—	0.2
イカビン900	—	—	—	0.3	—	0.3	—
イカビン900	1.7	1.5	1.3	1.2	1.7	2.0	1.7
サノールLS-292	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	1.0	0.7

表-5

実施例	9	10	11	12	13	14	15	16
項目								
塗料耐候性 (室温×1週間)	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐候性 (室温×1週間)	H	F	F	F	HB	HB	F	F
Xレラビング	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	かすかに 144Z跡	かすかに 144Z跡	異常なし	異常なし
耐湿性 (40°C×10日)	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	かすかに つやびけ つやびけ	かすかに つやびけ	異常なし	異常なし
耐NaOH性 (0.1N NaOHスポット)	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐酸性 (0.1N H ₂ SO ₄ 、50°C×2時間)	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
外観 PGD値	1.0	1.0	1.0	1.0	0.9	1.0	0.9	1.0

PGD値：携帯用鮮明度光沢度計(財団法人日本色彩研究所、東京光電株式会社製)

第1頁の続き

⑤Int.Cl.

C 09 D 163/00

識別記号

PJK

府内整理番号

8416-4J

⑥発明者 萩原興一 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社
 内

⑦発明者 三輪宏 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社